

PENGARUH RASIO MOLAR PREKURSOR ASAM SITRAT DAN *THIOUREA* DALAM SINTESIS *CARBON QUANTUM DOTS* (CQD) TERHADAP SPEKTRA ABSORBANSI DAN FLUORESENSI LARUTAN CQD

AFINA FAZA HAFIYYAN¹, AYI BAHTIAR^{2,3*}

¹Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

²Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

³Functional Nano Powder University Center of Excellence (FiNder U CoE), Universitas Padjadjaran,

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat

Abstrak. *Carbon Quantum Dots* (CQD) merupakan material fluoresensi 0-dimensi (0D) yang memiliki sifat-sifat fotokimia yang stabil, memiliki biokompatibilitas yang baik, dapat didispersi dalam air, tidak beracun dan mudah disintesis dengan cara yang sederhana dan ramah lingkungan serta mudah difungsionalisasi sesuai dengan kebutuhan aplikasi. Saat ini banyak dikembangkan CQD fluoresensi sebagai material sensor untuk mendeteksi kandungan logam berat, khususnya ion logam merkuri (Hg^{2+}) dalam air tercemar, karena sifat unggul tersebut. Umumnya doping dengan atom selain karbon, seperti Nitrogen (N), Sulfur (S) atau kombinasi N dan S (doping ganda) digunakan untuk meningkatkan intensitas fluoresensi atau *Fluorescence Quantum Yield* dan selektifitas terhadap deteksi ion logam merkuri. Namun, masalah dalam pembuatan CQD yang terdoping adalah bagaimana mengontrol proses doping atom N dan/atau S ke permukaan CQD (CQD doping ganda N,S) agar dihasilkan sensor yang sensitif dan akurat dalam mendeteksi ion logam merkuri dalam air tercemar dalam konsentrasi yang kecil (nano-Molar, nM). Dalam penelitian ini, sintesis CQDs dilakukan dengan metode hidrotermal menggunakan asam sitrat ($C_6H_8O_7$) atau CA sebagai sumber karbon (C) dan *thiourea* (CH_4N_2S) atau THU sebagai sumber doping atom N dan S. Asam sitrat dan *thiourea* dilarutkan dalam *deionized water* dengan variasi rasio molar CA:THU (1:1), (1:3) dan (1:5). Proses hidrotermal dilakukan dalam *teflon autoclave* pada suhu 160 °C selama 4 jam. Hasil sintesis menunjukkan bahwa larutan CQD berubah warna menjadi biru *tosca* ketika disinari dengan laser 365 nm, yang menunjukkan bahwa CQD dengan ukuran kurang dari 10 nm sudah terbentuk. Hasil pengukuran FTIR baik pada larutan maupun pada film CQD, menunjukkan bahwa doping atom N dan S pada CQD sudah terbentuk, yang diindikasikan adanya ikatan antara C–N pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} dan ikatan C–S pada 1112 cm^{-1} . Hasil pengukuran EDS dari film CQDs, diperoleh bahwa rasio persen atomik N/C dan S/C pada rasio CA:THU (1:3) yang paling mendekati hasil perhitungan secara stoikiometri. Variasi molar CA dan THU mempengaruhi spektrum absorbansi dan fluoresensi larutan CQD. Spektrum absorbansi larutan CQD dengan rasio CA:THU (1:1) memiliki dua-puncak absorbansi pada panjang gelombang 326 nm dan 407 nm, sedangkan spektra absorbansi untuk rasio molar 1:3 dan 1:5 memiliki tiga-puncak yaitu di 336 nm, 407 nm dan 595 nm. Puncak absorbansi pada panjang gelombang 595 nm meningkat seiring dengan meningkatnya molar *thiourea*, akibat meningkatnya atom sulfur. Sedangkan dari spektrum fluoresensi, puncak spektrum emisi bergeser dari 447 nm ke 458 nm dan 475 nm, ketika rasio molar CA:THU berubah dari 1:1 menjadi 1:3 dan 1:5. Pergeseran panjang gelombang puncak emisi ini diakibatkan dengan meningkatnya jumlah atom dopan N dan S dari *thiourea* (THU) yang menempel di permukaan CQD.

Kata kunci: *Carbon Quantum Dots*, CQD doping ganda N-S, rasio molar CA:THU, absorbansi, fluoresensi

Abstract. Carbon Quantum Dots (CQD) is a 0-dimensional (0D) fluorescence material that has stable photochemical properties, has good biocompatibility, can be dispersed in water, is non-toxic and is easily synthesized in a simple and environmentally friendly and easy to be functionalized according to the application requirements. Currently, fluorescence CQD has been widely developed as a sensor material to detect heavy metal content, particularly mercury metal ions (Hg^{2+}) in polluted water, because of its superior properties. Generally, doping with atoms other than carbon, such as Nitrogen (N), Sulfur (S) or a combination of N and S (N,S codoped CQD) is used to increase the intensity of fluorescence or Fluorescence Quantum Yield and selectivity of mercury metal ions detection. However, the problem in preparing doped-CQD is how to control the process of doping N and/or S atoms to the surface of the CQD (N,S double doped CQD) in order to produce a highly sensitive sensor for detecting low concentration of metal ions (nano-Molar, nM) in polluted water. In this study, the synthesis of CQDs was prepared by using hydrothermal method using citric acid ($C_6H_8O_7$) or

*Email : ayi.bahtiar@phys.unpad.ac.id

CA as a carbon source (C) and thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) or THU as a source of N and S doping. Citric acid and thiourea with different molar ratios CA:THU (1:1), (1:3) and (1:5) were dissolved in deionized water. The hydrothermal process was carried out in a Teflon autoclave at 160 °C for 4 hours. The results showed that the color of CQD solutions changed into turquoise blue when irradiated with a 365 nm laser, indicating that CQDs with a size of less than 10 nm had been formed. The FTIR measurements on both solutions and CQD films, indicate that the N and S atoms doping in CQD have been formed, indicated by the presence of C–N bond at 1450 cm^{-1} and C–S bond at 1112 cm^{-1} . The EDS results from CQDs films showed that the ratio CA:THU (1:3) is the closest ratio atomic percent values of N/C and S/C comparing with the stoichiometry calculation. The molar ratio CA:THU affected the absorbance and fluorescence spectra of the CQD solution. The absorbance spectrum of CA:THU (1:1) has two-peaks at 326 nm and 407 nm, while the absorbance spectra for molar ratio 1:3 and 1:5 have three-peaks at 336 nm, 407 nm and 595 nm. The absorbance peak at 595 nm increases with thiourea molarity, due to the increase of sulfur atoms. Meanwhile, from the photoluminescence spectra, the peak emission spectrum shifted from 447 nm to 458 nm and 475 nm, when the CA: THU molar ratio changed from 1:1 to 1:3 and 1:5. This shift in peak emission wavelength is caused by the increase amount of N and S dopants attached to the CQD surface.

Keywords: Carbon Quantum Dots, N,S codoped CQD, molar ratio CA:THU, absorbance, fluorescence

1. Pendahuluan

Polusi yang diakibatkan oleh logam berat menjadi salah satu isu pada sektor lingkungan karena ancamannya yang cukup besar terhadap lingkungan, ekosistem serta kesehatan manusia. Salah satu logam berat yang berbahaya adalah merkuri (Hg^{2+}) karena dapat menimbulkan kerusakan yang besar terhadap lingkungan dan kesehatan akibat tingkat stabilitasnya yang tinggi. Merkuri dalam dosis yang sedikit dapat terakumulasi di dalam tubuh manusia dan menyebabkan kerusakan parah pada sistem saraf, otak, ginjal, bahkan sistem endokrin [1]. Oleh karena itu, pengembangan metode yang akurat, sensitif, efisien dan nyaman sangat penting untuk mendeteksi kandungan ion logam merkuri dalam air tercemar [2-4]. Saat ini, analisis instrumen didasarkan pada prinsip kromatografi dan spektrometri massa seperti kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC), kromatografi gas (GC), spektrometri massa kromatografi gas (GC-MS), kromatografi cair-spektrometri massa (LC-MS). Prinsip kromatografi dan spektrometri ini sangat efisien dan sangat akurat untuk mendeteksi berbagai ragam target, termasuk ion logam berat, komponen fungsional, residu pestisida dan obat-obatan hewan, mikotoksin, aditif ilegal dan sebagainya [5,6]. Namun, metode ini membutuhkan instrumen analitik skala besar yang mahal dan rumit dalam proses persiapan sampel, dan memiliki masalah dalam kecepatan deteksi, analisis waktu-nyata (*realtime*) dan analisis langsung di tempat.

Carbon Quantum Dots atau CQD merupakan material fluoresensi 0-dimensi (0D) dengan ukuran partikel < 10 nm, memiliki sifat-sifat fotokimia (*photobleaching*) yang stabil, memiliki biokompatibilitas yang baik, dapat didispersi dalam air, tidak beracun, mudah disintesis dengan cara yang sederhana dan ramah lingkungan (*green-synthesis*), serta mudah difungsionalisasi sesuai dengan aplikasi yang digunakan [1,7-10]. Mekanisme fluoresensi pada CQD berkaitan dengan keadaan pada permukaannya, termasuk cacat dan gugus fungsi [11-13]. Dalam sintesis CQD, permukaan CQD diselubungi oleh berbagai gugus-gugus hidrofilik seperti –OH, –C=O atau –COOH [12]. Gugus-gugus ini membuat CQD dapat difungsionalisasi permukaannya, sehingga dapat digunakan untuk mendeteksi berbagai ion logam dalam bentuk *quenching* fluoresensi atau menurunnya intensitas fluoresensi. Saat ini banyak dikembangkan CQD fluoresensi sebagai material sensor untuk mendeteksi kandungan logam berat dalam air tercemar, karena sifat unggul tersebut [12-16].

Sejak pertama kali ditemukan pada tahun 2004 oleh Wang et al., telah dikembangkan berbagai macam metode sintesis CQD, salah satunya metode hidrotermal. Metode hidrotermal umumnya digunakan untuk mensintesis CQD dengan hasil kelarutan dalam air yang tinggi. Larutan CQD yang dihasilkan pada umumnya memiliki *Fluorescence Quantum Yield* (FQY) yang rendah yaitu < 10 % [13], sehingga berefek pada rendahnya intensitas fluoresensi dan rendahnya sensitivitas dari sensing

CQD. Salah satu cara untuk meningkatkan efisiensi fluoresensi dari CQD adalah dengan penambahan heteroatom, atau doping heteroatom, seperti Nitrogen (N), Sulfur (S), Fosfor (P) atau atom lain. Doping ganda CQD atau *codoping* seperti doping N dan S (*N,S codoped*) secara bersamaan dapat menghasilkan munculnya lebih banyak tempat-tempat/sites untuk mendeteksi ion-ion logam melalui ikatan kimia sehingga meningkatkan sensitifitas sensing [12-14].

Zhang et al mensintesis CQD yang didoping N dan S bersumber dari *o-Phenylenediamine* dan *L-cystine*, menghasilkan ukuran CQD 2,97 nm dengan FQY 35,7% [15]. Anh et al mensintesis *N, S codoped CQD* dengan metode hidrotermal menggunakan asam sitrat (*citric acid*, CA) sebagai sumber karbon dan *thiourea* (THU) sebagai sumber doping N dan S. Atom-atom N dalam CQD meningkatkan FQY hingga 41,9%, sedangkan atom-atom S berperan sebagai tempat-tempat/sites aktif untuk koordinasi ion Hg^{2+} sehingga meningkatkan sensitivitas dan selektifitas sensing ion Hg^{2+} [16]. Penelitian Qu et al menghasilkan FQY 71% dengan ukuran CQD $3,1 \pm 0,54$ nm [17], menggunakan asam sitrat sebagai sumber karbon (C) dan *thiourea* sebagai sumber dopan N dan S. Jumlah atom N dan S dalam permukaan CQD yang dihasilkan dalam proses sintesis merupakan salah satu aspek yang mempengaruhi sensitifitas dan selektifitas dalam mendeteksi ion-ion logam merkuri Hg^{2+} . Umumnya rasio molar asam sitrat dan *thiourea* (CA:THU) yang banyak digunakan dalam mensintesis N,S *codoped* CND adalah 1:3 [16,17].

Dalam penelitian ini, dilakukan variasi molar CA ($C_6H_8O_7$) dan THU (CH_4N_2S) masing-masing 1:1, 1:3 dan 1:5, dengan tujuan untuk mengkaji pengaruh variasi molar CA:THU terhadap spektra absorbansi dan fluoresensi larutan doping ganda CQD yang dihasilkan (N,S *codoped* CQD). Sintesis larutan CQD dilakukan dengan metode hidrotermal. Pengukuran FTIR larutan dan film CQD dilakukan untuk mengkonfirmasi terbentuknya gugus C-N dan C-S, sedangkan pengukuran EDS dilakukan pada film CQD untuk mengetahui rasio prosentase atomik N/C dan S/C. Sifat optik larutan CQD diukur dengan mengukur spektra absorbansi dan fluoresensi.

2. Eksperimen

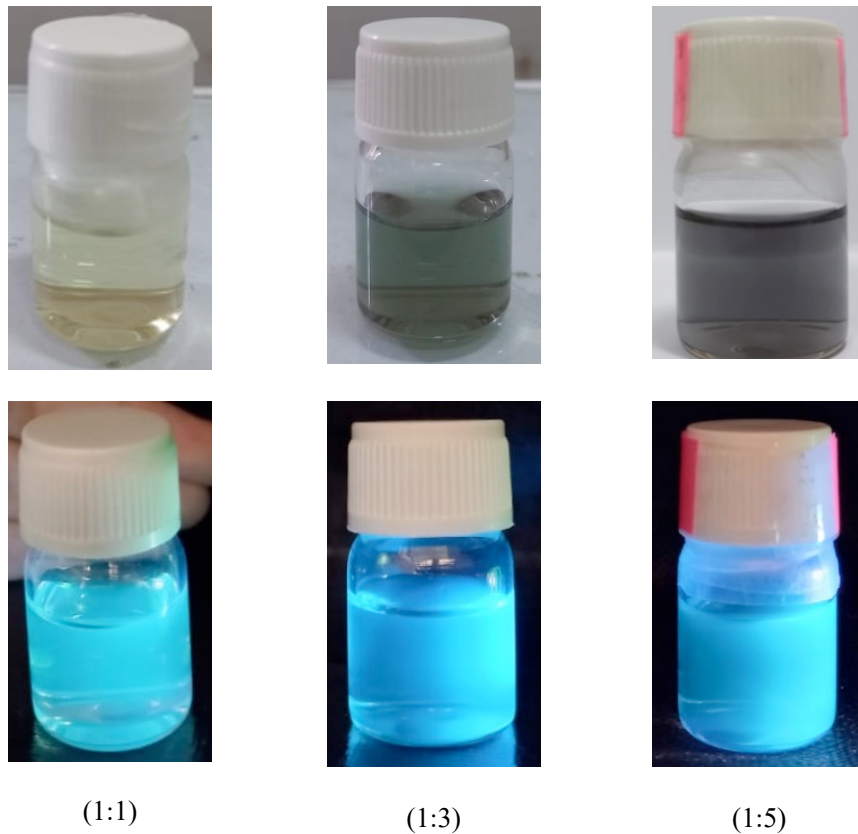
Asam sitrat (*citric acid*, massa molar 192.124 g/mol) anhidrat dan *thiourea* (massa molar 76.12 g/mol) *ACS reagent* $\geq 99.0\%$ dibeli dari *Sigma Aldrich*, dan digunakan langsung dari produsen tanpa melalui proses pemurnian terlebih dahulu. Asam sitrat dan thiourea dengan variasi molar yang berbeda dilarutkan dalam *deionized water* (*DI-water*), kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 1 jam sampai menghasilkan larutan homogen. Variasi rasio molar asam sitrat dan thiourea (CA:THU) yang digunakan adalah (1:1), (1:3) dan (1:5). Pembuatan larutan CA:THU 1:1 dilakukan dengan mencampurkan 192 mg CA dan 76 mg THU ke dalam 5 mL *DI-water*. Variasi molar 1:3 dan 1:5 dilakukan dengan mengubah jumlah THU menjadi 228 mg dan 380 mg, sedangkan jumlah CA tetap yaitu 192 mg. Larutan yang sudah homogen, kemudian dimasukkan kedalam *teflon autoclave* dan dimasukkan ke dalam tungku pemanas (*furnace*) silinder. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu $160^\circ C$ selama 4 jam. Laju pemanasan dari suhu ruang sampai suhu hidrotermal dilakukan dengan kenaikan $5^\circ C$ /menit. Sedangkan proses pendinginan setelah hidrotermal dilakukan secara alamiah. Setelah proses hidrotermal, larutan ditambahkan dengan etanol dan dilakukan sentrifugasi pada kecepatan 10.000 rpm selama 15 menit. Larutan kemudian disaring dengan $0,22 \mu m$ *microsyringe filter*. Film CQD dibuat dengan meneteskan larutan CQD di atas substrat quartz, kemudian dibiarkan merata dan dipanaskan pada suhu $80^\circ C$ di atas *hot-plate* selama 3-4 hari sampai terbentuk lapisan CQD yang kering. Film CQD digunakan untuk pengukuran FTIR dan EDS.

Gugus fungsi larutan dan film CQD diukur dengan spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), komposisi elemental atom C, N dan S dari film CQD diukur dengan EDS (*Energy*

Dispersive Spectroscopy). Spektra absorbansi larutan CQD diukur dengan spektrofotometer UV-Vis, sedangkan spektra fluoresensi larutan CQD diukur dengan spektrometer fluoresensi Shimadzu RF-6000.

3. Hasil dan Diskusi

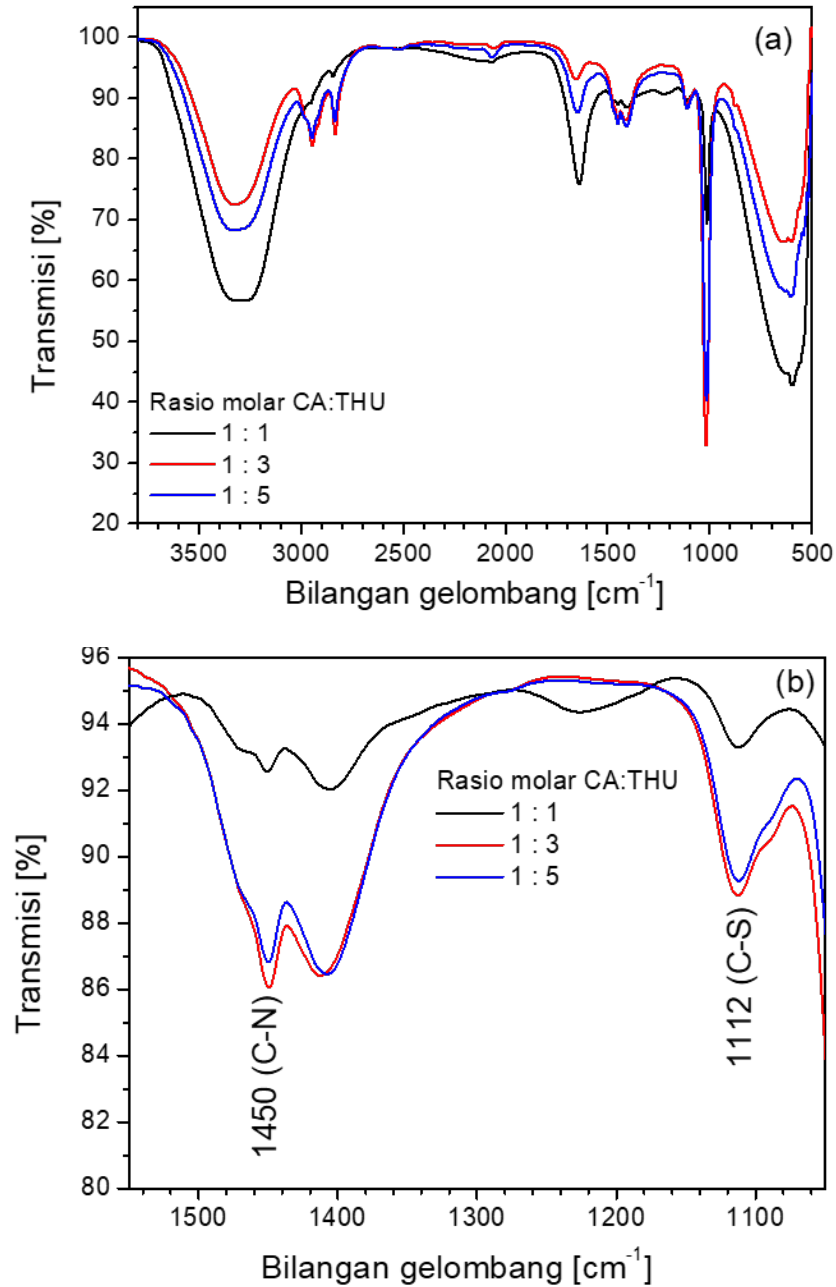
Larutan CQD hasil sintesis hidrotermal dengan variasi molar asam sitrat dan thiourea (CA:THU) 1:1, 1:3 dan 1:5, ketika tanpa dan disinari dengan laser UV 365 nm, diperlihatkan pada Gambar 1. Larutan berubah dari tidak berwarna menjadi biru muda/*tosca* ketika disinari laser 365 nm. Hal ini menunjukkan bahwa CQD dengan ukuran < 10 nm sudah terbentuk [18]. Namun diperlukan pengukuran HR-TEM untuk memastikan ukuran dari CQD yang dihasilkan. Hasil penelitian yang dilakukan Saputra [18] menunjukkan bahwa perubahan warna menjadi biru *tosca* jika disinari oleh laser dengan panjang gelombang 365 nm, mengindikasikan CQD dengan ukuran < 10 nm sudah terbentuk. Hasil tersebut dikonfirmasi dengan hasil pengukuran HR-TEM untuk *N-doped* CQDs dari limbah filter rokok dengan ukuran 6,29 nm.



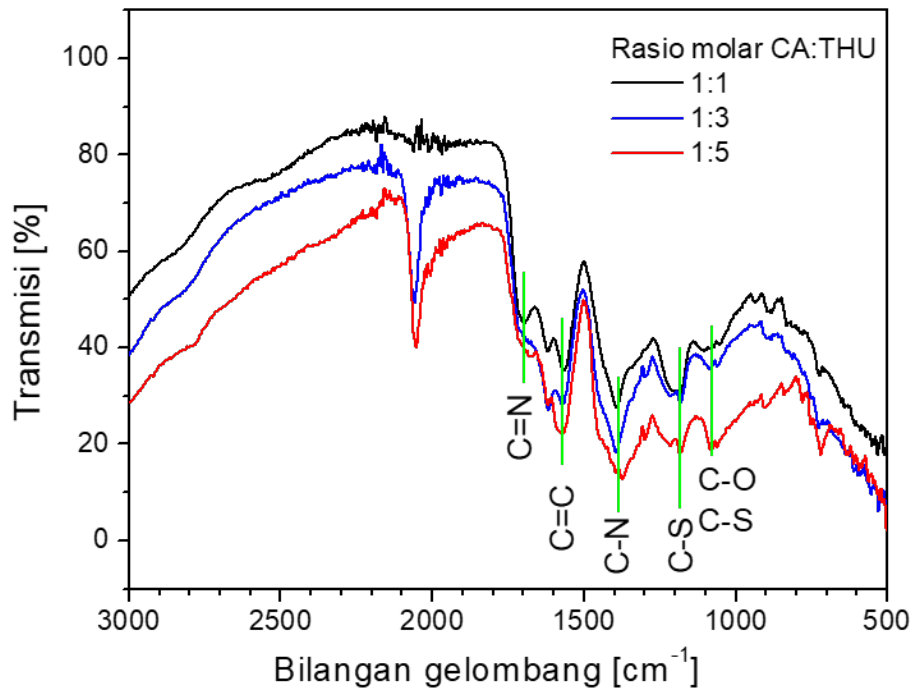
Gambar 1. Larutan CQD tanpa dan dengan disinari laser 365 nm

Gambar 2(a) memperlihatkan spektra FTIR dari larutan CQD. Ketiga larutan yang disintesis dengan rasio molar CA dan THU yang berbeda memiliki spektrum FTIR yang sama, yang didominasi oleh gugus vibrasi C–O ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) dan vibrasi C–H pada bilangan gelombang $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ [19]. Sedangkan ikatan antara karbon (C) dan nitrogen (N) serta sulfur (S) yang berasal dari *thiourea* tampak pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} (C–N) dan 1112 cm^{-1} (C–S) [20-24], seperti diperlihatkan pada Gambar 2(b). Pengukuran FTIR dari larutan CQD yang dikeringkan diperlukan untuk mengkonfirmasi gugus C–N dan C–S, dengan meminimalisasi vibrasi dari gugus yang berasal

dari oksigen dan hidrogen. Spektra FTIR film CQD yang dibuat di atas quartz untuk variasi molar CA:THU (1:1), (1:3) dan (1:5) diperlihatkan pada Gambar 3. Tampak bahwa gugus fungsi C=N, C-N, C-S, C-O, C-C dan C=C dapat terdeteksi dengan jelas. Ikatan C-C ditunjukkan pada bilangan gelombang 2100 cm^{-1} [16]. Hal ini menunjukkan bahwa CQD terdoping ganda N dan S atau N,S *codoped* CQD telah terbentuk.



Gambar 2. (a). Spektra FTIR larutan CQD, (b). Spektra pada rentang bilangan gelombang 1000-1600 cm^{-1}



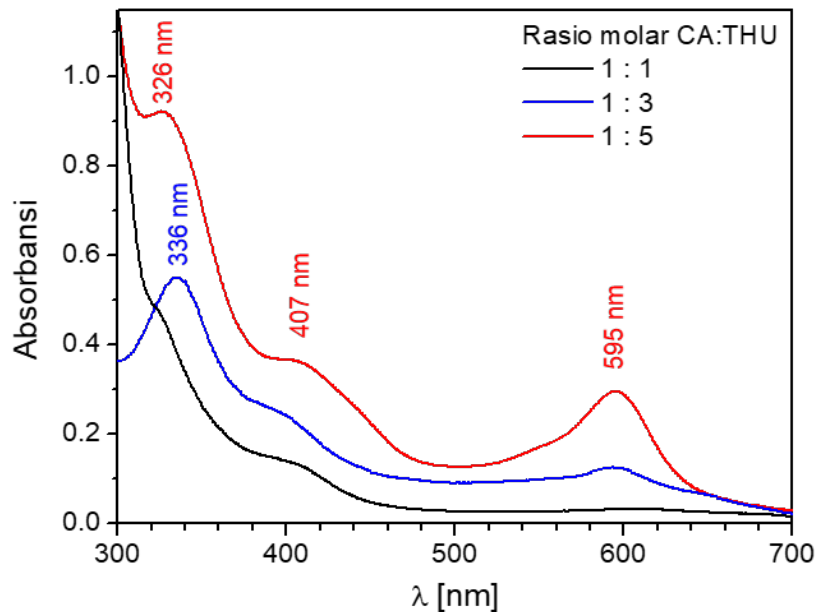
Gambar 3. Spektra FTIR film CQD

Pengukuran EDS film CQD dilakukan untuk mengidentifikasi atom-atom C, N dan S serta digunakan untuk menghitung rasio antara N/C dan S/C, diperlukan uji SEM-EDS pada film CQD, yang selanjutnya dibandingkan dengan perhitungan stoikiometri sederhana dari reaksi antara CA dan THU, dengan asumsi semua atom, terutama C, N dan S tidak ada yang hilang selama proses hidrotermal, sentrifugasi dan filtrasi. Tabel 1 menunjukkan prosentase atomik C, N dan S serta rasio atomik N/C dan C/S untuk variasi molar CA:THU 1:1, 1:3 dan 1:5. Tampak bahwa rasio atomik N/S dan S/C meningkat dari rasio CA:THU 1:1 ke 1:3, namun menurun untuk rasio 1:5. Nilai rasio atomik N/C untuk 1:1 hasil pengukuran yaitu 0,268 mendekati rasio hasil perhitungan stoikiometri yaitu $2/7$ atau 0,286. Namun rasio S/C lebih rendah daripada hasil perhitungan stoikiometri. Nilai rasio N/C dan S/C untuk rasio molar 1:5 jauh lebih kecil daripada perhitungan secara stoikiometri. Hal ini mungkin karena ada banyak atom N dan S yang berasal dari *thiourea* tidak menempel di permukaan CQD. Dari hasil pengukuran EDS, tampak bahwa yang mendekati nilai hasil perhitungan rasio N/C dan S/C adalah untuk sampel CQD yang dibuat dengan rasio molar CA:THU (1:3), walaupun kedua nilai masih lebih kecil daripada perhitungan stoikiometri. Hasil EDS dari variasi molar CA:THU membuktikan bahwa rasio 1:3 merupakan rasio yang optimum, dan maka dari itu rasio ini yang umum digunakan untuk mensintesis N,S codoped CQD dengan asam sitrat sebagai sumber karbon (C) dan *thiourea* sebagai sumber atom dopan N dan S [16,17].

Tabel 1. Komposisi prosentase atomik dan rasio N/C serta S/C dari film CQD

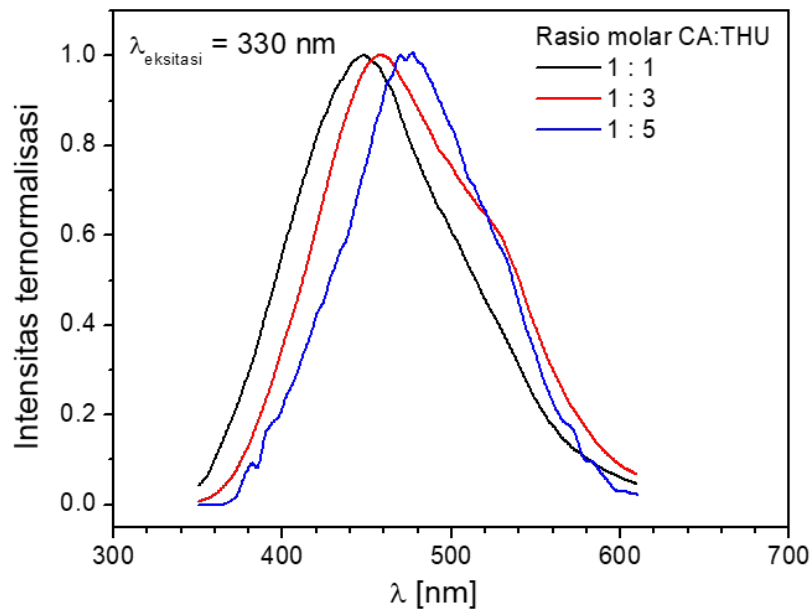
No.	Rasio molar CA:THU	Prosentase atomik (%)			Rasio atomik			
		C	N	S	N/C (EDS)	N/C (stoikiometri)	S/C (EDS)	S/C (stoikiometri)
1	1 : 1	74,657	19,634	5,710	0,263	0,268	0,077	0,143
2	1 : 3	46,881	35,506	17,613	0,715	0,667	0,376	0,333
3	1 : 5	63,375	22,698	13,927	0,358	0,909	0,220	0,455

Spektra absorbansi larutan CQD dengan rasio molar CA:THU (1:1), (1:3) dan (1:5) diperlihatkan pada Gambar 4. Tampak bahwa untuk rasio 1:1, spektrum absorbansi memiliki dua puncak pada panjang gelombang 326 nm dan 407 nm. Sedangkan untuk rasio molar 1:3 dan 1:5, spektra absorbansi memiliki tiga puncak yaitu pada panjang gelombang 336 nm, 407 nm dan 595 nm. Puncak absorbansi pada panjang gelombang 595 nm meningkat seiring dengan peningkatan molar THU, kemungkinan akibat meningkatnya jumlah atom sulfur (S) yang terkandung dalam *thiourea*.



Gambar 4. Spektra absorbansi larutan CQD

Gambar 5 memperlihatkan spektra fluoresensi larutan CQD dengan rasio molar CA:THU (1:1), (1:3) dan (1:5). Intensitas fluoresensi atau emisi dinormalisasi karena konsentrasi ketiga larutan CQD yang berbeda. Semua larutan CQD memiliki rentang panjang gelombang emisi dari 380 nm – 600 nm dan memiliki satu puncak panjang gelombang emisi. Tampak bahwa puncak emisi bergeser dari 447 nm ke 458 nm dan 475 nm, ketika rasio molar CA:THU berubah dari 1:1 menjadi 1:3 dan 1:5. Pergeseran panjang gelombang puncak emisi ini kemungkinan akibat adanya jumlah dopan N dan S dari *thiourea* yang menempel di permukaan CQD. Dopan N dan S kemungkinan membentuk tingkatan-tingkatan energi untuk proses luminisensi dari transfer elektron yang tereksitasi dari atom C ke dalam tingkatan energi tereksitasi dari atom N dan atom S. Diperlukan studi lanjutan pergeseran puncak emisi akibat perubahan jumlah atom dopan N dan S.



Gambar 5. Spektra fotoluminisensi larutan CQD ketika dieksitasi dengan panjang gelombang 330 nm

4. Kesimpulan

Telah dilakukan pembuatan *Carbon Quantum Dots* doping ganda N dan S atau N,S *codoped* CQD menggunakan metode hidrotermal dengan asam sitrat sebagai sumber karbon (C) dan *thiourea* sebagai sumber dopan atom nitrogen (N) dan sulfur (S). Larutan CQD berubah warna menjadi biru *tosca* ketika disinari dengan laser 365 nm, yang menunjukkan bahwa CQD sudah terbentuk. Hasil pengukuran FTIR pada larutan dan film CQD, menunjukkan bahwa N,S *codoped* CQD sudah terbentuk, yang diindikasikan adanya ikatan antara C–N dan ikatan. Hasil pengukuran EDS dari film CQDs, diperoleh bahwa rasio persen atomik N/C dan S/C pada rasio CA:THU (1:3) yang paling mendekati hasil perhitungan secara stoikiometri. Variasi molar CA dan THU mempengaruhi spektrum absorbansi dan fluoresensi larutan CQD. Spektrum absorbansi larutan dengan rasio molar 1:1 memiliki dua puncak pada 326 nm dan 407 nm. Sedangkan untuk rasio molar 1:3 dan 1:5, spektra absorbansi memiliki tiga puncak yaitu pada 336 nm, 407 nm dan 595 nm. Puncak spektrum fluoresensi bergeser dari 447 nm ke 458 nm dan 475 nm, ketika rasio molar CA:THU berubah dari 1:1 menjadi 1:3 dan 1:5, akibat meningkatnya jumlah atom dopan N dan S yang menempel di permukaan CQD.

5. Ucapan Terima Kasih

Riset ini dibiayai oleh Hibah Riset Internal Universitas Padjadjaran (HRU) Skema Riset Pendidikan Magister Menuju Doktor Bagi Sarjana Unggul Unpad (PMDSU) Tahun Anggaran 2021, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Riset Internal Universitas Padjadjaran Tahun Anggaran 2021, Nomor: 1595/UN6.3.1/PT.00/2021, tanggal 22 April 2021.

Daftar Pustaka

- [1] Shi, X. Wei, W. Fu, Z. Gao, W. Zhang, C. Zhao, Q. Deng, F. dan Lu, X. (2019). *Review on Carbon Dots in Food Safety Application*. *Talanta*, 194, 809–821.
- [2] Miao, P. Han, K. Tang, Y.G. Wang, B.D. Lin, T. dan Cheng, W.B. (2015). *Recent Advances in Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Biomedical Applications*. *Nanoscale*, 7, 1586–1595.

- [3] Ye, S.L. Huang J.J. Luo, L. Fu, H.J. Sun, Y.M. Shen, Y.D. Lei, H.T. dan Xu, Z.L. (2017). *Preparation of Carbon Dots and Their Application in Food Analysis as Signal Probe. Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45, 1571–1581.
- [4] Luo, X.L. Han, Y. Chen, X.M. Tang, W.Z. Yue, T.L. dan Li, Z.H. (2020). *Carbon Dots Derived Fluorescent Nanosensors as Versatile Tools for Food Quality and Safety Assessment: A Review. Trends in Food Science & Technology*, 95, 149–161.
- [5] Zhang, Q. Qin, W. Li, M. Shen Q. dan Saleh, A.S.M. (2015). *Application of Chromatographic Techniques in The Detection and Identification of Constituents Formed during Food Frying: A Review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14, 601–633.
- [6] Płonka, M. Walorczyk, S. dan Miszczczyk, M. (2016). *Chromatographic Methods for The Determination of Active Substances and Characterization of Their Impurities in Pesticide Formulations. Trends in Food Science & Technology*, 85, 67–80.
- [7] Wang, Y.F. dan Hu, A.G. (2014). *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. Journal of Materials Chemistry C*, 2, 6921–6939.
- [8] Zhang, J. dan Yu, S.H. (2016). *Carbon Dots: Large-Scale Synthesis, Sensing and Bioimaging”. Materials Today*, 19, 382–393.
- [9] Wang, X. Feng, Q. Dong, P.P. dan Huang, J.F. (2019). *A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application. Frontiers in Chemistry*, 7, 671.
- [10] Pan, M. Xie, X. Liu, K. Yang, J. Hong, L. dan Wang, S. (2020). *Fluorescent Carbon Quantum Dots: Synthesis, Functionalization and Sensing Application in Food Analysis. Nanomaterials*, 10, 930.
- [11] Liu, J. Li, R. dan Yang, B. (2020). *Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. ACS Central Science*, 6, 2179–2195.
- [12] Ding, H. Li, X.H. Chen, X.B. Wei, J.S. Li, X.B. dan Xiong, H.M. (2020). *Surface States of Carbon Dots and Their Influences on Luminescence. Journal of Applied Physics*, 127, 231101.
- [13] Wang, R. Lu, K.Q. Tang, Z.R. dan Xu, Y.J. (2017). *Recent Progress in Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications in Photocatalysis. Journal of Materials Chemistry A*, 5, 3717–3734.
- [14] Wang, Y. Kim, S.H. dan Feng, L. (2015). *Highly Luminescent N, S- Co-doped Carbon Dots and Their Direct Use as Mercury(II) Sensor. Analitica Chimica Acta*, 890, 134–142.
- [15] Zhang, M. Su, R. Zhong, J. Fei, L. Cai, W. Guan, Q. Li, W. Li, N. Chen, Y. Cai, L. dan Xu, Quan. (2019). *Red/Orange Dual-Emissive Carbon Dots for pH Sensing and Cell Imaging. Nano Research*, 12, 815–821.
- [16] Anh, N.T.N. Chowdhury, A.D. dan Doong, R.A. (2017). *Highly Sensitive and Selective Detection of Mercury Ions Using N, S-Codoped Graphene Quantum Dots and Its Paper Strip Based Sensing Application in Wastewater. Sensors and Actuators B: Chemistry*, 252, 1169–1178.
- [17] Qu, D. Zheng, M. Du, P. Zhou, Y. Zhang, L.G. Li, D. Tan, H. Zhao, Z. Xied, Z. dan Sun, Z. (2013). *Highly Luminescence S, N Co-Doped Graphene Quantum Dots with Broad Visible Absorption Bands for Visible Light Photocatalysts. Nanoscale*, 5, 12272–12277.
- [18] Saputra, R.N. (2020). *Pembuatan dan Karakterisasi Carbon Nano Dots (CND) dari Limbah Filter Rokok untuk Aplikasi Sensor Ion Logam Merkuri dalam Air Tercemar. (Skripsi S1, Program Studi Fisika, Universitas Padjadjaran, 2020).*
- [19] Wang, H. Gao, P. Wang, Y. Guo, J. Zhang, K.Q. Du, D. Dai, X. dan Zou, G. (2015). *Fluorescence Tuned Nitrogen-Doped Carbon Dots from Carbon Source with Different Content of Carboxyl Groups. APL Materials*, 3, 086102.
- [20] Xu, Y. Li, D. Liu, M. Niu, F. Liu, J. dan Wang, E. (2017), *Enhanced-Quantum Yield Sulfur/Nitrogen Co-Doped Fluorescence Carbon Nanodots Produced from Biomass Enteromorpha Prolifera: Synthesis, Post-Treatment, Applications and Mechanism Study. Scientific Reports*, 7, 4499.

- [21] Wu, H. dan Tong, C. (2019). *Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots for Highly Selective and Sensitive Fluorescence Detection of Hg²⁺ Ions and Sulfide in Environmental Water Samples*. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 67, 2794–2800.
- [22] Wang, Y. Zhuang, Q. dan Ni, Y. (2015). *Facile Microwave-Assisted Solid-Phase Synthesis of Highly Fluorescence Nitrogen–Sulfur Co-Doped Carbon Quantum Dots for Cellular Imaging Applications*. *Chemistry A–European Journal*, 21, 13004–13011.
- [23] Duan, J. Yu, J. Feng, S. dan Su, L. (2016). *A Rapid Microwave Synthesis of Nitrogen–Sulfur Co-Doped Carbon Nanodots as Highly Sensitive and Selective Fluorescence Probes for Ascorbic Acid*. *Talanta*, 153, 332–339.
- [24] Bandi, R. Devulapalli, N.P. Dadigala, R. Gangapuram, B.R. dan Guttena, V. (2018). *Facile Conversion of Toxic Cigarette Butts to N-S Co-Doped Carbon Dots and Their Application in Fluorescence Film, Security Ink, Bioimaging, Sensing and Logic Gate Operation*. *ACS Omega*, 3, 13454–13466.